

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BRONVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire UN643-BE9269	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 01/ 01725	Date du dépôt international (<i>jour/mois/année</i>) 05/06/2001	(Date de priorité (la plus ancienne) (<i>jour/mois/année</i>) 14/06/2000
Déposant UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feilles.

Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1 Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
 - La recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
 - contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
 - déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
 - remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
 - remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
 - La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
 - La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

- 2. Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).
- 3. Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégué,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégué est la Figure n°

- suggérée par le déposant.
- parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

1

Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

FR 01/01725

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01D67/00 B01D71/68

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable; termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 87 06395 A (RAYCHEM LIMITED) 22 octobre 1987 (1987-10-22) page 3, ligne 3-22 -page 5, ligne 25-33 page 7, ligne 1-13; revendications 1-4,12 & US 5 256 503 A 26 octobre 1993 (1993-10-26) cité dans la demande ---	1, 3-21
A	US 5 425 865 A (R.W.SINGLETON) 20 juin 1995 (1995-06-20) cité dans la demande colonne 4, ligne 36-62 -colonne 5, ligne 19-39; revendications 1-16 ---	1, 3-21
A	US 5 468 390 A (J.V.CRIVELLO ET AL) 21 novembre 1995 (1995-11-21) cité dans la demande revendications ---	1-21
	-/-	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 août 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/08/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cordero Alvarez, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

FR 01/01725

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0142, no. 32, 17 mai 1990 (1990-05-17) & JP 02 059029 A (TOSOH CORP) abrégé ----	1,21
A	EP 0 823 281 A (MILLIPORE CORPORATION) 11 février 1998 (1998-02-11) revendications -----	1,21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

FR 01/01725

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 8706395	A 22-10-1987	CA 1330547 A DE 3781081 A DE 3781081 D DE 3781081 T EP 0263159 A IL 82123 A JP 2520928 B JP 63503074 T US 5256503 A		05-07-1994 17-09-1992 17-09-1992 22-04-1993 13-04-1988 12-07-1990 31-07-1996 10-11-1988 26-10-1993
US 5425865	A 20-06-1995	CA 2090970 A DE 69115050 D DE 69115050 T EP 0549670 A WO 9205595 A JP 6505756 T		21-03-1992 11-01-1996 01-08-1996 07-07-1993 02-04-1992 30-06-1994
US 5468390	A 21-11-1995	NONE		
JP 02059029	A 28-02-1990	NONE		
EP 823281	A 11-02-1998	US 5885456 A JP 3145965 B JP 10137565 A		23-03-1999 12-03-2001 26-05-1998

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

PCT

AVIS INFORMANT LE DÉPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DÉSIGNÉS

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:
CABINET BARRE LAFORGUE & ASSOCIES
95, rue des Amidonniers
F-31000 Toulouse
FRANCE

- 2 JAH

Date d'expédition (jour/mois/année) 20 décembre 2001 (20.12.01)	AVIS IMPORTANT	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire UN643-BE9269		
Demande internationale n° PCT/FR01/01725	Date du dépôt international (jour/mois/année) 05 juin 2001 (05.06.01)	Date de priorité (jour/mois/année) 14 juin 2000 (14.06.00)
Déposant UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III etc		

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:

US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:
EP,JP

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 20 décembre 2001 (20.12.01) sous le numéro WO 01/96004

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un État contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international (actuellement, tous les États contractants du PCT sont liés par le chapitre II).

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le Guide du déposant du PCT, volume II.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse n° de télecopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé J. Zahra n° de téléphone (41-22) 338.91.11
---	---

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 décembre 2001 (20.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/96004 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
B01D 67/00, 71/68

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : REMIGY,
Jean-Christophe [FR/FR]; 11 impasse Pierre Bayle,
F-31270 Cugnaux (FR). APTEL, Philippe [FR/FR]; 22,
rue Johan Strauss, F-31400 Toulouse (FR). DESCLAUX,
Sandrine [FR/FR]; 24, avenue des Raisins, F-31470
Fonsorbes (FR). RICARD, Alain [FR/FR]; 4, rue Claude
Debussy, F-31500 Toulouse (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/01725

(22) Date de dépôt international : 5 juin 2001 (05.06.2001)

français

(25) Langue de dépôt :

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :
00/07549 14 juin 2000 (14.06.2000) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : UNIVERSITÉ PAUL SABATIER TOULOUSE III [FR/FR]; 118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 4 (FR).

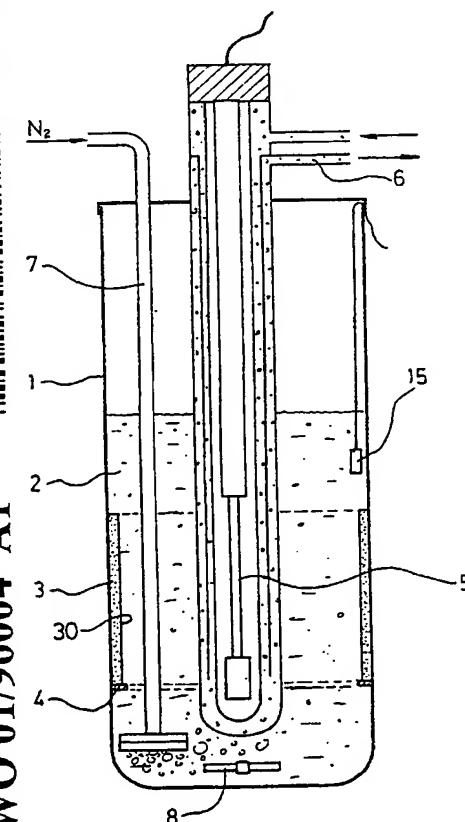
(74) Mandataire : CABINET BARRE LAFORGUE &
ASSOCIES; 95, rue des Amidonniers, F-31000 Toulouse
(FR).

(81) États désignés (*national*) : JP, US.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING A NANOFILTRATION MEMBRANE, AND RESULTING MEMBRANE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE MEMBRANE DE NANOFILTRATION, ET MEMBRANE OBTENUE



(57) Abstract: The invention concerns a method for making a nanofiltration membrane, which consists in: bringing at least a surface (30) of a porous membrane (3) in the presence of a grafting composition comprising at least a radical polymerisation grafting monomer and at least a crosslinking agent, but without photoinitiator, and of a light radiation for activating the formation of free radicals for a predetermined duration adapted to obtain nanofiltration properties. The invention also concerns the resulting nanofiltration membrane whereof the properties can be accurately predetermined and which are wear-resistant.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fabrication d'une membrane de nanofiltration. On met au moins une face (30) d'une membrane poreuse (3) en présence d'une composition de greffage comprenant au moins un monomère de greffage à polymérisation radiculaire et au moins un agent de réticulation, mais exempt de photo-initiateur, et d'un rayonnement lumineux apte à activer la formation de radicaux libres pendant une durée prédéterminée adaptée pour obtenir des propriétés de nanofiltration. L'invention s'étend également à la membrane de nanofiltration ainsi obtenue dont les propriétés peuvent être prédéterminées précisément et qui résistent au vieillissement.

WO 01/96004 A1



(84) **États désignés (régional)** : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

PROCEDE DE FABRICATION D'UNE MEMBRANE DE NANOFILTRATION, ET MEMBRANE OBTENUE

L'invention concerne la fabrication d'une membrane de nanofiltration—notamment présentant un taux de rétention des espèces ioniques non nul pour une perméabilité supérieure à $10^{-6} \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ - et destinée à recevoir un liquide à filtrer sous basse pression d'alimentation—notamment entre 10^5 et 10^6 Pa (contrairement aux membranes d'osmose inverse fonctionnant sous haute pression, de plusieurs mégapascals)-. Une telle membrane peut servir notamment pour l'adoucissement de l'eau potable, l'élimination des polluants chimiques de l'eau, le traitement des effluents, ou la séparation de molécules organiques de bas poids moléculaire...

La fabrication de telles membranes est délicate. En effet, contrairement aux membranes d'ultrafiltration (qui ne retiennent pas les espèces minérales ioniques et ont une perméabilité supérieure à $5.10^{-4} \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$) dont la fabrication est maintenant traditionnelle et bien maîtrisée, on ne sait pas contrôler et prévoir précisément les propriétés de filtration (taux de rétention, seuil de coupure, perméabilité) d'une membrane de nanofiltration.

En particulier, si l'on cherche à employer la technique d'inversion de phase connue pour la fabrication des membranes d'ultrafiltration, en adaptant les paramètres pour obtenir une membrane de nanofiltration, le résultat est très aléatoire, varie selon le tour de main du préparateur et n'est pas prévisible en ce sens qu'on ne sait pas quelles sont les opérations à réaliser pour préparer une membrane de propriétés de filtration prédéterminées précises.

On sait aussi qu'il est possible de préparer une membrane de nanofiltration à partir d'une membrane d'ultrafiltration symétrique par réaction interfaciale de deux monomères de greffage disposés d'un côté et de l'autre de la membrane pour être en contact et réagir par polycondensation au niveau des pores de la membrane. Cette technique nécessite l'emploi de deux réactifs et est donc coûteuse et complexe à mettre en œuvre dans la mesure où l'interface de contact des deux monomères de greffage doit être positionné très précisément au niveau des pores à obturer partiellement. En outre, bien que le polymère formé par polycondensation soit imbriqué dans les pores, il n'est pas greffé à la membrane de

sorte que la membrane de nanofiltration obtenue est sujette à un vieillissement non négligeable et perd dans le temps ses propriétés de nanofiltration.

Par ailleurs, les méthodes de fabrication de membranes de nanofiltration par voie chimique sont relativement polluantes.

De nombreux documents enseignent de greffer un monomère de greffage polymérisable –notamment par polymérisation radicalaire en présence de rayonnement UV- sur au moins une face d'une membrane d'ultrafiltration pour obtenir en surface des propriétés fonctionnelles spécifiques sans modification de la taille des pores (hydrophilie, anti-colmatage...). Par exemple, US-5468390 décrit un procédé de greffage photochimique de monomères de greffage vinyliques polymérisables en présence de radicaux libres à la surface d'une membrane d'ultrafiltration de polyarylsulfone en présence de rayonnement UV en l'absence d'activateur ou d'initiateur de radicaux libres, de façon à conférer à la membrane des propriétés de résistance au colmatage et à augmenter sa perméabilité.

Egalement, US-4618533 enseigne de réaliser directement un revêtement d'un polymère réticulé hydrophile formé d'un monomère de greffage polymérisé *in situ* en présence d'un initiateur de radicaux libres (photo-initiateur) sur la surface d'une membrane d'ultrafiltration hydrophobe. Ce document explique que les techniques antérieures de greffage par polymérisation en surface étaient difficiles à mettre en œuvre car elles aboutissent à un blocage des pores. Avec le procédé décrit dans ce document, la configuration des pores, et donc les propriétés de filtration (seuil de coupure, perméabilité...) restent inchangées.

US-5814372, dont le déposant est le même que US-4618533, décrit aussi une membrane composite poreuse d'ultrafiltration (taille des pores entre 10nm et 10µm) formée par polymérisation d'un monomère de greffage auto-réticulant en surface, sous UV, en présence d'un photo-initiateur. Là encore, les propriétés de filtration restent inchangées. Comme l'explique US-5814372, la membrane de US-4618533 est sujette au vieillissement.

De nombreux autres documents décrivent des procédés semblables modifiant les propriétés fonctionnelles d'une membrane microporeuse par greffage de polymères réticulés ou non, sans changer les propriétés de filtration (par exemple FR-2688418, US-5629084, WO-9603202, ...).

Par ailleurs, US-5256503 ou US-5425865 enseignent de greffer un polymère acrylique dans les pores d'une membrane microporeuse de

polyéthylène ou de polysulfone remplis par imprégnation sous vide, en présence d'un agent de réticulation et sous rayonnement UV en présence d'un photoinitiateur, de façon à bloquer les pores et à obtenir une membrane imperméable aux liquides mais perméable aux espèces ioniques minérales, pouvant servir par exemple en tant que membrane échangeuse d'ions dans les dispositifs électrochimiques. De telles membranes ont donc des propriétés exactement opposées aux membranes de nanofiltration qui doivent retenir les ions et être perméables le plus possible aux liquides.

Dès lors, jusqu'à maintenant, il était considéré que le greffage par polymérisation radicalaire *in situ* sous UV d'un monomère de greffage à la surface d'une membrane d'ultrafiltration avait pour conséquence soit de modifier les propriétés fonctionnelles de la surface sans modifier la taille des pores (ou même en augmentant sa perméabilité), soit de réaliser un blocage des pores détruisant toutes propriétés de filtration.

Dans ce contexte, l'invention vise à proposer un procédé de fabrication d'une membrane de nanofiltration simple à mettre en œuvre, permettant d'obtenir des propriétés de nanofiltration précises, prévisibles, et reproductibles, et qui se maintiennent dans le temps à l'usage, la membrane résistant au vieillissement.

L'invention vise aussi à proposer un tel procédé qui soit compatible avec les contraintes techniques et économiques d'une mise en œuvre à l'échelle industrielle, et permette d'obtenir une membrane de nanofiltration à coût réduit et dans le respect de l'environnement.

L'invention vise aussi à proposer une membrane de nanofiltration présentant des propriétés de nanofiltration prédéterminées précises, résistant au vieillissement et peu coûteuse.

Plus particulièrement, l'invention vise à proposer une membrane de nanofiltration ayant un taux de rétention des espèces minérales ioniques supérieur à 1% -notamment supérieur à 10%- , pour une perméabilité supérieure à $10^{-6} \text{ l.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$

Pour ce faire, l'invention concerne un procédé de fabrication d'une membrane de nanofiltration caractérisé en ce que :

- on part d'une membrane poreuse, dite membrane support, présentant au moins une face, dite face de greffage, ayant des propriétés de filtration

dans le domaine défini par la microfiltration et l'ultrafiltration et, au moins sur cette face de greffage, au moins un agent, dit agent photosensible, susceptible de générer des radicaux libres lorsqu'il est soumis à un rayonnement lumineux,

- on met la face de greffage en présence :

5 d'une composition de greffage comprenant au moins un monomère, dit monomère de greffage, apte à former au moins un polymère par polymérisation radicalaire, et au moins un agent de réticulation adapté pour entraîner une réticulation d'au moins un polymère formé par polymérisation radicalaire, la quantité molaire d'agent(s) réticulant(s) étant plus faible que celle de monomère(s)
10 de greffage dans la composition, cette composition de greffage étant exempte d'agent photo-initiateur,

15 d'un rayonnement lumineux apte à activer la formation de radicaux libres par l'agent photosensible de la membrane support, en l'absence d'agent photo-initiateur dans la composition de greffage, pendant une durée prédéterminée adaptée en fonction des caractéristiques du rayonnement lumineux pour obtenir des propriétés de nanofiltration de la membrane.

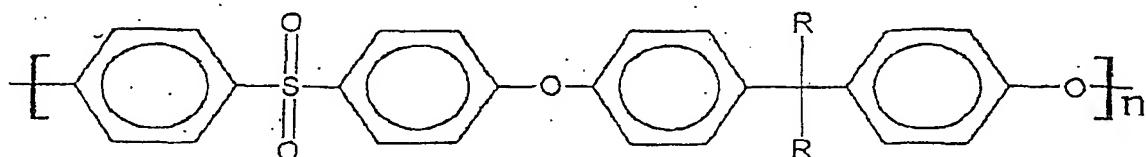
Ainsi, contrairement à l'enseignement général de l'art antérieur, les inventeurs ont constaté qu'il est possible de modifier de façon durable (résistant au vieillissement) les propriétés de filtration d'une membrane microporeuse ou mésoporeuse, de façon contrôlée et prévisible en réalisant un greffage d'un polymère par polymérisation radicalaire de monomères de greffage en présence de rayonnement lumineux, dès lors que, en combinaison, on utilise une membrane incorporant un agent photosensible, et on réalise la polymérisation radicalaire en présence d'un agent de réticulation et en l'absence d'agent photo-initiateur dans la composition de greffage, le contrôle de la durée d'irradiation permettant, toutes choses égales par ailleurs (puissance du rayonnement, concentrations dans la composition de greffage, constitution de la membrane support), d'obtenir les propriétés de nanofiltration recherchées, sans blocage des pores. Le polymère est simultanément formé, greffé et réticulé sur la face de greffage. Ce procédé photochimique sans photo-initiateur minimise le nombre de composés chimiques utilisés, ce qui permet de réduire le coût de réactifs dans le coût final de la membrane de nanofiltration et rend son exploitation à l'échelle industrielle possible et respectueuse de l'environnement.

Ainsi, contrairement à US-5468390 qui n'emploie pas d'agent de réticulation, la membrane obtenue selon l'invention résiste au vieillissement et à une taille de pores modifiée. Contrairement à US-4618533 ou US-5814372 qui prévoient la présence d'un photo-initiateur, l'invention exclut tout photo-initiateur, 5 et ce simple fait permet de modifier les propriétés de filtration en procurant une grande résistance au vieillissement. Ce résultat surprenant ne trouve pas d'explication claire et définitive. Une des explications possibles pourrait être que la présence d'un photo-initiateur nuit au greffage et à la résistance au vieillissement du fait qu'il favorise la formation conjointe ou préalable d'homopolymères ou 10 copolymères libres réticulés au sein de la composition de greffage, alors que, dans un procédé selon l'invention, les radicaux libres (et donc conjointement la polymérisation, la réticulation, et le greffage) ne se forment qu'à la surface de la membrane poreuse.

Avantageusement et selon l'invention, la membrane support 15 est une membrane mésoporeuse d'ultrafiltration de perméabilité comprise entre 5.10^{-4} et $10^{-2} \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$ —notamment entre 10^{-3} et $6.10^{-3} \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$. On peut aussi partir d'une membrane microporeuse de microfiltration, mais le temps de traitement sera plus long. La géométrie de la membrane support (ainsi que celle de la membrane de nanofiltration selon l'invention obtenue à partir de cette membrane 20 support) peut être quelconque. Il peut s'agir en particulier d'une membrane, dite membrane plane, ou d'une membrane sous forme d'une fibre creuse ou d'un faisceau de fibres creuses. Dans le cas de fibres creuses, en général seule la face cylindrique externe de la fibre creuse pourra être traitée pour présenter des propriétés de nanofiltration.

Par ailleurs, avantageusement et selon l'invention, la 25 membrane support comprend au moins un agent photosensible choisi dans le groupe formé des polysulfones et leurs dérivés —notamment la polysulfone (polyméthylsulfone), les polyarylsulfones et la polyéthersulfone-, des polycétones aromatiques, des oxydes de polyphénylène, des polyimides aromatiques, des 30 polyéthercétones, de copolymères et mélanges de polymères contenant au moins un agent photosensible choisi dans le groupe formé des polysulfones ou de leurs dérivés, des polycétones aromatiques, des oxydes de polyphénylène, des polyimides aromatiques et des polyéthercétones.

Les polysulfones sont des polymères de formule :

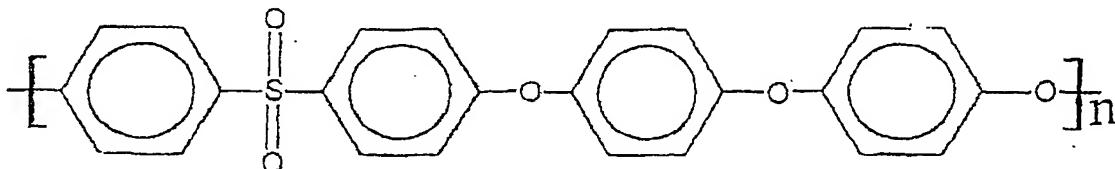


R représentant un groupement organique quelconque.

Si R est un akyle, le polymère est une polyalkylsulfone. Le 5 polymère connu sous le nom de "polysulfone" (sans autre précision), correspond à la polyméthylsulfone (R étant un méthyle).

Lorsque R est un aryle, le polymère est une polyarylsulfone, par exemple la polyphénylsulfone.

Le dérivé polyéthersulfone est le polymère de formule :



10

Avantageusement et selon l'invention, la membrane support est essentiellement constituée d'au moins un polymère photosensible, et ce polymère est avantageusement choisi dans le groupe mentionné ci-dessus. Cela étant, il suffit que la face de greffage présente un tel agent photosensible.

15

Ainsi, en variante, la membrane peut être formée essentiellement d'une matrice d'un matériau non photosensible, qui incorpore au moins un agent photosensible (photo-initiateur) distinct de ce matériau non photosensible.

20

Chaque monomère de greffage de la composition de greffage doit être choisi pour être compatible avec une polymérisation radicalaire sous irradiation lumineuse, et pour pouvoir former un polymère réticulé greffé de façon covalente à la face de greffage de la membrane support. En outre, l'agent de réticulation doit être compatible avec le polymère obtenu pour réaliser une réticulation simultanément à la polymérisation et au greffage. Avantageusement et 25 selon l'invention, la composition de greffage comprend au moins un monomère de greffage comprenant dans sa formule au moins une liaison covalente insaturée

-notamment au moins une double liaison carbone-carbone-, et au moins un agent de réticulation comprenant dans sa formule au moins deux liaisons covalentes insaturées -notamment au moins deux doubles liaisons carbone-carbone-.

Avantageusement et selon l'invention, la composition de greffage comprend au moins un monomère de greffage vinylique. Plus particulièrement, avantageusement et selon l'invention, la composition de greffage comprend au moins un monomère de greffage choisi dans le groupe comprenant l'acide acrylique ; l'acrylamide ; l'acide méthacrylique; et leurs dérivés acrylates, méthacrylates, et acrylamides ; les vinyl pyridines et leurs dérivés alkyles ou carbazole ; l'anhydride maléique ; l'acétate de vinyle ; l'acide vinyl sulfonique ; l'acide vinyl phosphorique ; l'acide 4-styrène sulfonique ; la N-vinyl pyrrolidone. En particulier, ces différents monomères de greffage sont compatibles avec le groupe de polymères mentionnés ci-dessus formant l'agent photosensible de la membrane support.

Ainsi, à titre de monomères de greffage pouvant être utilisés avantageusement selon l'invention, on peut citer en particulier : l'acide acrylique ; l'acrylamide ; l'acide méthacrylique ; le méthacrylate d'éthyle ; l'acrylate d'éthyle ; les acrylates d'hydroxyalkyles -notamment le 1-hydroxyprop-2-yl acrylate, le 2-hydroxyprop-1-yl acrylate, le 2,3-dihydroxypropyl acrylate, le 2-hydroxyéthyl acrylate, le 2-hydroxypropyl acrylate, le 3-hydroxypropyl acrylate, le 2,3-dihydroxypropyl acrylate ; les méthacrylates d'hydroxyalkyles tels que le 2-hydroxyéthyl méthacrylate ; le N-monométhyl acrylamide ; le N-diméthylacrylamide ; le 2-vinylpyridine ; le 2-méthyl-5-vinylpyridine, le 2-vinyl-5-éthylpyridine, et le N-vinyl carbazole.

Par ailleurs, avantageusement et selon l'invention, la composition de greffage comprend au moins un agent de réticulation choisi dans le groupe des acrylates, des méthacrylates et des acrylamides difonctionnels, c'est-à-dire comprenant au moins deux liaisons doubles carbone-carbone (divinylique, ou, plus généralement, dialcénique). A titre d'agent de réticulation pouvant être choisi avantageusement dans un procédé selon l'invention, on peut citer les composés suivants : le triallyl isocyanurate ; le triallyl cyanurate ; le 1,5-hexadiène-3-ol ; le 2,5-diméthyl-1,5-hexadiène ; le 1,5-hexadiène ; le 1,7-octadiène ; le 3,7-diméthyl-2,6-octadiène-1-ol ; le divinylbenzène ; le diacrylate

de tétraéthylène glycol ; le diméthacrylate de polyéthylène glycol ; le méthylène bisacrylamide.

Avantageusement et selon l'invention, on choisit la membrane support et le(s) monomère(s) de greffage de la composition de greffage de telle sorte que l'(les) agent(s) photosensible(s) présente(nt) un spectre d'absorption dans un domaine de longueurs d'onde où le(les) monomères de greffage -et de préférence également l'agent de réticulation- ne présente(nt) sensiblement pas d'absorption, et on choisit un rayonnement lumineux n'émettant pas en dehors de ce domaine.

En outre, avantageusement et selon l'invention, on applique un rayonnement lumineux de longueur(s) d'onde située(s) en dehors du spectre d'absorption du(des) monomère(s) de greffage de la composition de greffage.

De la sorte, le rayonnement lumineux provoque la formation de radicaux libres par le(les) agent(s) photosensible(s) à la surface de la membrane support, mais non la formation de radicaux libres par les monomères de greffage et/ou l'agent de réticulation pouvant induire la synthèse de polymères (homopolymères ou copolymères) au sein de la composition de greffage. En particulier, dans le cas où on utilise l'acide acrylique à titre monomère de greffage de la composition de greffage, avantageusement et selon l'invention, on applique un rayonnement lumineux de longueur(s) d'onde supérieure(s) à 300nm. En effet, l'acide acrylique a un spectre d'absorption situé en-dessous de 300nm, alors que la polysulfone a un spectre d'absorption compris entre 300nm et 330nm. Pour ce faire, avantageusement et selon l'invention, on utilise, pour appliquer le rayonnement lumineux, une lampe ultraviolette entourée d'un tube de verre (notamment formant un circuit externe de refroidissement) apte à filtrer les longueurs d'onde inférieures à 300nm, notamment en DURAN 50®.

Avantageusement et selon l'invention, on applique un rayonnement lumineux de longueur(s) d'onde comprise(s) entre 200nm et 600nm, et de façon à délivrer une énergie lumineuse comprise entre 0,1 J/cm² et 300 J/cm² -de préférence entre 0,7 J/cm² et 160 J/cm²- . Pour un rayonnement lumineux de longueur(s) d'onde comprise(s) entre 300nm et 600nm, l'énergie lumineuse doit être avantageusement comprise entre 0,1 J/cm² et 200 J/cm² -de préférence entre 0,5 J/cm² et 100 J/cm²-.

La composition de greffage peut être une solution aqueuse ou non aqueuse (dans un solvant organique) ou être formée de monomère(s) de greffage et d'agent(s) de réticulation à l'état liquide (sans solvant).

Les concentrations en monomère(s) de greffage et en agent(s) de réticulation peuvent varier selon la nature et la réactivité de ces composés, de l'agent photosensible et de la membrane support. Avantageusement et selon l'invention, la composition de greffage comprend entre 1% et 10% -notamment de l'ordre de 2,5%- en masse de monomère(s) de greffage. En outre, avantageusement et selon l'invention, la composition de greffage comprend une quantité d'agent(s) de réticulation entre 0,1% et 10% molaire de la quantité de monomère(s) de greffage.

Avantageusement et selon l'invention, pour mettre la face de greffage en présence de la composition de greffage, on immerge la membrane support dans un bain de composition de greffage sous forme de solution liquide désoxygénée, de préférence au moins sensiblement exempte d'inhibiteur de polymérisation. Il est à noter qu'en pratique une certaine quantité d'inhibiteur n'empêche pas la polymérisation dans les conditions de l'invention. La solution doit être désoxygénée de façon à empêcher toute réaction de l'oxygène avec les radicaux libres.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre soit en discontinu, soit en continu. Dans les deux cas, deux variantes sont possibles. Dans une première variante selon l'invention, on applique le rayonnement lumineux alors que la face de greffage est immergée dans un bain de composition de greffage. Dans une deuxième variante selon l'invention, on immerge la face de greffage dans un bain de la composition de greffage, puis on l'extrait de ce bain, puis on applique le rayonnement lumineux.

L'invention s'étend à une membrane de nanofiltration obtenue par un procédé selon l'invention.

L'invention concerne ainsi une membrane de nanofiltration caractérisée en ce qu'elle comprend :

- une membrane poreuse, dite membrane support, présentant au moins une face, dite face de greffage, ayant des propriétés de filtration dans le domaine défini par la microfiltration et l'ultrafiltration et,
- un greffage d'au moins un polymère réticulé greffé sur la face de greffage, ce greffage étant adapté pour conférer à la face de greffage des

propriétés de nanofiltration. Le terme « greffage » désigne une quantité de polymère(s) lié(s) de façon covalente à la face de greffage.

Avantageusement et selon l'invention, la membrane présente un taux de rétention des espèces minérales ioniques supérieur à 10% pour une perméabilité supérieure à $10^{-6} \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$, et conserve sensiblement ces propriétés dans le temps et à l'usage.

Avantageusement et selon l'invention, la membrane support est une membrane microporeuse ou mésoporeuse essentiellement constituée d'au moins un polymère choisi dans le groupe formé des polysulfones et leurs dérivés – notamment la polysulfone (polyméthylsulfone), les polyarylsulfones et la polyéthersulfone-, des polycétones aromatiques, des oxydes de polyphénylène, des polyimides aromatiques, des polyéthercétones, de copolymères et mélanges de polymères contenant au moins un agent photosensible choisi dans le groupe formé des polysulfones ou de leurs dérivés, des polycétones aromatiques, des oxydes de polyphénylène, des polyimides aromatiques, et des polyéthercétones.

Avantageusement et selon l'invention, le greffage de polymère(s) réticulé(s) est formé d'au moins un polymère vinylique –notamment au moins un polymère polyacrylique-.

La membrane selon l'invention peut être symétrique si toutes ses faces extérieures sont traitées en tant que faces de greffage, ou asymétrique dans le cas contraire. Rien n'empêche aussi de partir d'une membrane support elle-même asymétrique.

Avantageusement et selon l'invention, la membrane se présente sous forme d'une fibre creuse.

L'invention s'étend à un procédé de fabrication d'une membrane selon l'invention, ainsi qu'à une membrane et un procédé de fabrication caractérisés en combinaison par tout ou partie des caractéristiques mentionnées ci-dessus ou ci-après.

D'autres buts, avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples et de la description suivante qui se réfère aux figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 est un schéma illustrant en coupe axiale une installation de mise en œuvre d'un procédé selon l'invention en discontinu,

- la figure 2a et 2b sont des schémas illustrant respectivement deux variantes de mise en œuvre d'un procédé selon l'invention en continu,

- la figure 3 est un schéma illustrant le principe de la mesure du taux de rétention ionique d'une membrane selon l'invention.

5 L'installation représentée figure 1 permet la mise en œuvre d'un procédé de fabrication d'une membrane de nanofiltration selon l'invention de façon discontinue. Cette installation comprend une cuve 1 cylindrique recevant une solution liquide de greffage 2. Une membrane support 3 microporeuse de microfiltration ou mésoporeuse d'ultrafiltration de forme rectangulaire est immergée dans la solution 2, enroulée sur elle-même et plaquée contre la paroi de la cuve 1, et maintenue à hauteur par exemple à l'aide d'une rondelle 4. Une lampe à ultraviolets 5 est plongée axialement (selon l'axe de symétrie de la cuve 1 pour être à égale distance des différentes zones de la face interne 30 de la membrane 3) au sein de la solution liquide 2 de façon à émettre en regard de la face de greffage 30 de la membrane support 3. Cette lampe à ultraviolets 5 est de préférence une lampe en quartz refroidie par un circuit d'eau 6 formé d'un tube de verre DURAN 50®. Une conduite 7 permet de faire buller de l'azote gazeux au fond de la cuve 1 afin de désoxygénérer la solution 2. Un agitateur 8 est avantageusement prévu en fond de cuve 1.

20 Pour réaliser une membrane de nanofiltration en polysulfone, on part d'une membrane microporeuse ou mésoporeuse en polysulfone et on utilise une composition de greffage comprenant au moins un monomère de greffage tel que l'acide acrylique et au moins un agent de réticulation tel que le méthylène bisacrylamide, en concentrations appropriées. La membrane 3 est placée dans la cuve 1, la lampe 5 étant laissée en dehors du bain. On fait buller l'azote dans la solution liquide 2 sous agitation jusqu'à ce que la concentration à l'oxygène dissout diminue pour atteindre la valeur de 0,25mg/l d'oxygène. Cette concentration d'oxygène dissout peut être mesurée à l'aide d'un capteur traditionnel 15. Lorsque cette concentration de seuil est atteinte, on plonge la lampe 5 dans le bain en regard de la membrane. La lampe 5 est allumée suffisamment à l'avance, avant de la plonger dans le bain, pour que celle-ci atteigne son régime de fonctionnement permanent. La membrane est alors irradiée pendant une durée prédéterminée, puis est retirée du réacteur et lavée à l'eau distillée.

La figure 2a illustre une installation permettant de réaliser un procédé semblable en continu, la membrane support 3 étant formée d'une bande continue 9 défilant au sein d'un bain 10 de solution de greffage liquide. Une source de rayonnement ultraviolet 11 est disposée au-dessus du bain 10 en regard de la face 5 de greffage 12 de la membrane 9 à traiter. Le bain 10 est formé dans une cuve 13 qui reçoit également une conduite 14 permettant de faire buller de l'azote gazeux dans le bain 10.

La variante de la figure 2b diffère de la précédente en ce que la source de rayonnement lumineux 11 est appliquée à l'aval du bain 10 après avoir 10 extrait la membrane 9 du bain 10. Celle-ci est en effet imprégnée de solution liquide de greffage et l'application du rayonnement suffit à provoquer la polymérisation et la réticulation du polymère, conjointement à son greffage sur la face 12 de la membrane.

Dans le cas de fibres creuses, la source lumineuse 11 peut être 15 formée d'un ou plusieurs four(s) à ultraviolets cylindrique(s) traversé(s) par la fibre axialement de façon à assurer un éclairage périphérique homogène.

La vitesse de défilement de la membrane 9 est adaptée selon la durée souhaitée pour l'application du rayonnement sur la face de greffage 12, en vue d'obtenir une membrane de nanofiltration.

20 Dans les installations continues, un poste de lavage à l'eau 16 est également prévu, à l'aval du traitement au rayonnement ultraviolet. Néanmoins, il est à noter qu'aucune étape de séchage n'est nécessaire.

La température de traitement permettant d'obtenir les membranes de nanofiltration selon l'invention est la température ambiante. En 25 pratique, cette température peut varier entre 10°C et 50°C.

On a utilisé l'installation de la figure 1 pour réaliser les exemples 1 et 2 décrits ci-après. Pour ces exemples, on a utilisé une membrane support 3 mésoporeuse d'ultrafiltration en polysulfone commercialisée par la société POLYMEM, de perméabilité hydraulique égale à $10^{-3} \pm 10^{-4} \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$, et 30 n'offrant initialement aucune rétention aux espèces minérales ioniques. La membrane support 3 est placée à une distance de l'ordre de 16mm de la lampe 5, la surface irradiée est d'environ 100cm². Le volume de la solution liquide de greffage est de 650 cm³; la lampe 5 est une lampe ultraviolette Hanau Heraeus TQ 150 dont

le tube de refroidissement est en verre DURAN 50®. Cette lampe 5 émet à différentes longueurs d'onde selon le tableau 1 ci-après :

TABLEAU 1

Longueur d'onde (nm)	254	313	366	436	546
Flux lumineux avec tube en verre (W)	0.0	2.5	5.8	3.6	4.6

5 La solution de greffage est une solution aqueuse d'acide acrylique (à titre de monomère) et de méthylène bisacrylamide, à titre d'agent de réticulation.

10 Pour mesurer les perméabilités hydrauliques, on utilise une cellule cylindrique (par exemple AMICON 8050®) d'une capacité de 50 cm³, de diamètre interne de 43mm. La surface utile de la membrane est de 13,2cm². La 15 perméabilité hydraulique est mesurée à l'aide d'eau osmosée.

La figure 3 représente l'installation utilisée pour mesurer le taux de rétention des espèces minérales ioniques (ou taux de rétention ionique). Ce taux de rétention ionique est mesuré en référence à l'ion calcium Ca²⁺ à l'aide d'une 20 solution synthétique de chlorure de calcium à 50mg/l en ions calcium réalisée avec de l'eau osmosée. L'installation comprend un réservoir 20 pressurisé par de l'azote introduit en partie supérieure sous une pression 4.10⁵ Pa par une conduite 21. La 25 solution est placée dans le réservoir 20 qui est refermé en partie inférieure par la membrane 22 à tester placée au-dessus d'une grille 23 qui débouche dans un collecteur 24 recueillant le liquide qui traverse la membrane 22 et la grille 23. L'ensemble forme la cellule cylindrique. Le collecteur 24 déverse la solution 30 recueillie (perméat) dans une cuve 25 placée sur une balance électronique 26 permettant de déterminer la masse de perméat recueilli en fonction du temps. Cette mesure permet de calculer la perméabilité hydraulique en divisant la masse de perméat par la surface filtrante, la pression, et le temps de la mesure. Les concentrations en calcium C₀ de la solution initiale placée dans la cuve 20, et C₁ du perméat, sont mesurées à l'aide d'une torche à plasma. La concentration C₁ du perméat est mesurée pour un facteur de réduction volumique (rapport du volume initial de la solution dans la cuve sur son volume final) prédéterminé, notamment égal à 15. Le taux de rétention ionique Tr est calculé selon l'équation suivante :

$$Tr = 1 - C_1/C_0$$

EXEMPLE 1 :

Dans cet exemple, on utilise une concentration en acide acrylique dans la solution de greffage de 2,5% (en masse). La concentration en méthylène bisacrylamide est de 0,0267% (en masse) dans la solution, correspondant à environ 1,25% molaire de la quantité d'acide acrylique. Dans cet exemple, la durée d'irradiation aux ultraviolets est maintenue fixe à 5 min. On a néanmoins fait varier la perméabilité de la membrane support 3. Le tableau 2 suivant indique les résultats obtenus concernant la perméabilité de la membrane de nanofiltration modifiée ainsi que son taux de rétention au calcium.

TABLEAU 2

Perméabilité de la membrane support ($\ell.h^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$)	Perméabilité de la membrane modifiée selon l'invention ($\ell.h^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$)	Taux de rétention au calcium (solution synthétique à 50 mg/l en Ca^{2+})
10^{-3}	$0.38.10^{-5}$	57%
5.10^{-3}	$0.8.10^{-5}$	25%
6.10^{-3}	$1.4.10^{-5}$	23%

EXEMPLE 2 :

Dans cet exemple, on fait varier la concentration massique de l'acide acrylique dans la solution ainsi que la concentration massique de l'agent de réticulation. On réalise également un exemple comparatif en utilisant une solution d'acide acrylique en présence d'un photo-initiateur (benzoïne), et sans agent de réticulation. On fait varier le temps d'irradiation par les ultraviolets de 3, 5 et 7 min.

Le vieillissement de la membrane est réalisé par trempage dans de l'eau osmosée à 60°C pendant une durée pré-déterminée. On réalise également un essai sur une membrane de nanofiltration selon l'invention en utilisant pour mesurer le taux de rétention en calcium, non pas une solution d'eau osmosée, mais de l'eau du réseau ayant une concentration de 31,3 mg/l en ions calcium.

Le tableau 3 suivant fournit les résultats obtenus :

TABLEAU 3

	Conc. en acide acrylique (% massique de la solution) monomère	Conc. en méthylène bis-acrylamide (% massique de la solution) réticulant	Conc. en benzoïne (% massique de la solution) photo-initiateur	Temps d'irradiation (min)	Temps de vieillissement jours (eau, 60°C)	Perméabilité (1/h/m²/bar)	Taux de rétention au calcium % (solution à 50 mg/l en Ca ²⁺)
Membrane support	0	0	0	0	0	100	0%
Membrane classique et photo-initiateur	2,5	0	0,1	5	0	0,94	8%
Membrane classique et photo-initiateur vieillie	2,5	0	0,1	5	7	13,46	0%
Présente invention	2,5	0,027	0	3	0	0,87	18%
Présente invention	2,5	0,027	0	5	0	0,38	57%
Présente invention	2,5	0,027	0	7	0	0,34	85%
Présente invention	1,0	0,0021	0	5	0	2,4	4%
Présente invention	7,0	0,015	0	5	0	0,16	18%
Présente invention	2,5	0,027	0	3	0	0,85	15%
Présente invention	2,5	0,0535	0	3	0	0,47	14%
Présente invention vieillie	2,5	0,027	0	3	7	0,86	17%
Présente invention vieillie	2,5	0,027	0	5	7	0,38	56%
Présente invention vieillie	2,5	0,027	0	7	7	0,34	86%
Présente invention (eau du réseau Ca ²⁺ à 31,3 mg/l ⁻¹)	2,5	0,027	0	5	0	0,3	74%

Les trois premières lignes du tableau 3 représentent des exemples comparatifs. Comme on le voit, le fait d'utiliser un photo-initiateur en l'absence de réticulant réduit considérablement, d'une part, le taux de rétention en

calcium final obtenu, mais, surtout, détruit toute propriété de résistance au vieillissement de la membrane. Au contraire, grâce à l'invention, la membrane obtenue présente non seulement un taux de rétention au calcium élevé avec une perméabilité satisfaisante, mais, surtout, ces propriétés sont maintenues après un 5 vieillissement de 7 jours avec de l'eau à 60°C.

Les membranes utilisées dans cet exemple ont été préparées en discontinu comme mentionné ci-dessus avec l'installation de la figure 1. Le premier essai mentionné au tableau 3 (concentrations en acide acrylique de 2,5% massique et méthylène bisacrylamide de 0,023% massique, 10 3 min d'irradiation sans vieillissement) a été réitéré en réalisant un trempage de 15 min dans la solution désoxygénée et en l'absence d'ultraviolet, puis en enlevant la solution de greffage de la cuve 1 avant d'y placer la lampe UV. Cet essai est donc représentatif du procédé en continu dans lequel la membrane est extraite du bain avant d'être irradiée par les ultraviolets. Les mêmes résultats que ceux mentionnés 15 au tableau 3 sont obtenus.

EXEMPLE 3 :

Dans cet exemple, on fabrique en continu, avec une installation semblable à celle représentée figure 2b, une fibre creuse de nanofiltration.

20 On part d'une fibre creuse d'ultrafiltration en polysulfone enroulée sur une bobine que l'on fait défiler en continu dans un bain de composition de greffage dégazée à l'azote, identique à celle de l'exemple 1, puis dans deux fours UV Hoenle FOZFR 250®, 290nm < λ < 600nm montés en série, puis dans un dispositif à trois cylindres, dit "tricylindre" permettant d'assurer une vitesse de 25 défilement constante. La fibre est ensuite lavée à l'eau osmosée. Le tableau 4 suivant donne les résultats obtenus.

TABLEAU 4

Temps d'irradiation (s)	0	2	3	6
Perméabilité ($1.h^{-1}.m^2.bar^{-1}$)	100	22	7	5
Taux de retention du calcium, Solution synthétique de chlorure de calcium à 50 mg/l en Ca^{2+}	0%	2,5%	6%	16%

On voit que l'on obtient une membrane de nanofiltration sous forme de fibre creuse avec une faible durée de traitement, de façon simple et économique, exploitable à l'échelle industrielle.

L'invention peut faire l'objet de nombreuses variantes de réalisation par rapport aux modes de réalisation et aux exemples mentionnés ci-dessus.

REVENDICATIONS

1/ - Procédé de fabrication d'une membrane de nanofiltration caractérisé en ce que :

5 - on part d'une membrane poreuse (3, 9), dite membrane support, présentant au moins une face, dite face de greffage (12, 30), ayant des propriétés de filtration dans le domaine défini par la microfiltration et l'ultrafiltration et, au moins sur cette face de greffage, au moins un agent, dit agent photosensible, susceptible de générer des radicaux libres lorsqu'il est soumis à un rayonnement lumineux,

10 - on met la face de greffage (12, 30) en présence :

d'une composition de greffage comprenant au moins un monomère, dit monomère de greffage, apte à former au moins un polymère par polymérisation radicalaire, et au moins un agent de réticulation adapté pour entraîner une réticulation d'au moins un polymère formé par polymérisation radicalaire, la 15 quantité molaire d'agent(s) réticulant(s) étant plus faible que celle de monomère(s) de greffage dans la composition, cette composition de greffage étant exempte d'agent photo-initiateur,

20 d'un rayonnement lumineux apte à activer la formation de radicaux libres par l'agent photosensible de la membrane support (3, 9), en l'absence d'agent photo-initiateur dans la composition de greffage, pendant une durée prédéterminée adaptée en fonction des caractéristiques du rayonnement lumineux pour obtenir des propriétés de nanofiltration de la membrane.

25 2/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la membrane support (3, 9) est une membrane mésoporeuse d'ultrafiltration de perméabilité comprise entre 5.10^{-4} et $10^{-2} \text{ } \ell.h^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$ -notamment entre 10^{-3} et $6.10^{-3} \text{ } \ell.h^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$.

30 3/ - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la membrane support (3, 9) comprend au moins un agent photosensible choisi dans le groupe formé des polysulfones et de leurs dérivés -notamment la polysulfone (polyméthylsulfone), les polyarylsulfones et la polyéthersulfone-, des polycétones aromatiques, des oxydes de polyphénylène, des polyimides aromatiques, des polyéthercétones, et des copolymères et mélanges de polymères contenant au moins un agent photosensible choisi dans le groupe formé

des polysulfones ou de leurs dérivés, des polycétones aromatiques, des oxydes de polyphénylène, des polyimides aromatiques, et des polyéthercétones.

4/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la membrane support (3, 9) est essentiellement constituée d'au moins un polymère photosensible.

5 5/ - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le polymère photosensible est choisi dans le groupe formé des polysulfones et de leurs dérivés -notamment la polysulfone (polyméthylsulfone), les polyarylsulfones et la polyéthersulfone-, des polycétones aromatiques, des oxydes de polyphénylène, des 10 polyimides aromatiques, des polyéthercétones, et des copolymères et mélanges de polymères contenant au moins un agent photosensible choisi dans le groupe formé des polysulfones ou de leurs dérivés, des polycétones aromatiques, des oxydes de polyphénylène, des polyimides aromatiques, et des polyéthercétones.

15 6/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la composition de greffage comprend au moins un monomère de greffage comprenant dans sa formule au moins une liaison covalente insaturée -notamment au moins une double liaison carbone-carbone-, et au moins un agent de réticulation comprenant dans sa formule au moins deux liaisons covalentes insaturées -notamment au moins deux doubles liaisons carbone-carbone-.

20 7/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la composition de greffage comprend au moins un monomère de greffage vinylique.

25 8/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la composition de greffage comprend au moins un monomère de greffage choisi dans le groupe comprenant l'acide acrylique ; l'acrylamide ; l'acide méthacrylique et leurs dérivés acrylates, méthacrylates, et acrylamides ; les vinyl pyridines et leurs dérivés alkyles ou carbazole ; l'anhydride maléique ; l'acétate de vinyle ; l'acide vinyl sulfonique ; l'acide vinyl phosphorique ; l'acide 4-styréne sulfonique ; la N-vinyl pyrrolidone.

30 9/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la composition de greffage comprend au moins un agent de réticulation choisi dans le groupe des acrylates, des méthacrylates et des acrylamides difonctionnels.

10/ - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la composition de greffage comprend au moins un agent de réticulation choisi dans le groupe des composés suivants : le triallyl isocyanurate ; le triallyl cyanurate ; le 1,5-hexadiène-3-ol ; le 2,5-diméthyl-1,5-hexadiène ; le 1,5-hexadiène ; le 1,7-octadiène ; 5 le 3,7-diméthyl-2,6-octadiène-1-ol ; le divinylbenzène ; le diacrylate de tétraéthylène glycol ; le diméthacrylate de polyéthylène glycol ; le diacrylate de tétraéthylène glycol ; le méthylène bisacrylamide.

11/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on applique un rayonnement lumineux de longueur(s) d'onde comprise(s) entre 200 nm et 600 nm, et de façon à délivrer une énergie lumineuse comprise entre 0,1 J/cm² et 300 J/cm² -de préférence entre 0,7 J/cm² et 160 J/cm².

12/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on choisit la membrane support (3, 9) et le(les) monomère(s) de greffage de la composition de greffage de telle sorte que l'(les) agent(s) photosensible(s) présente(nt) un spectre d'absorption dans un domaine de longueurs d'onde où le(les) monomères de greffage ne présentent sensiblement pas d'absorption, et on choisit un rayonnement lumineux n'émettant pas en dehors de ce domaine.

13/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, 20 caractérisé en ce qu'on applique un rayonnement lumineux de longueur(s) d'onde située(s) en dehors du spectre d'absorption du(des) monomère(s) de greffage de la composition de greffage.

14/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'on applique un rayonnement lumineux de longueur(s) d'onde supérieure(s) à 300nm.

15/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'on utilise une lampe (5, 11) ultraviolette entourée d'un tube de verre apte à filtrer les longueurs d'onde inférieures à 300 nm.

16/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, 30 caractérisé en ce que la composition de greffage comprend entre 1% et 10% -notamment de l'ordre de 2,5%- en masse de monomère(s) de greffage.

17/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la composition de greffage comprend une quantité d'agent(s)

de réticulation entre 0,1% et 10% molaire de la quantité de monomère(s) de greffage.

18/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que pour mettre la face de greffage (12, 30) en présence de la composition de greffage, on immerge la membrane support (3, 9) dans un bain (2, 10) de composition de greffage sous forme de solution liquide désoxygénée.

19/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'on applique le rayonnement lumineux alors que la face de greffage (12, 30) est immergée dans un bain (2, 10) de composition de greffage.

10 20/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'on immerge la face de greffage (12, 30) dans un bain de la composition de greffage, puis on l'extract de ce bain, puis on applique le rayonnement lumineux.

21/ - Membrane de nanofiltration caractérisée en ce qu'elle comprend :

15 - une membrane poreuse (3, 9), dite membrane support, présentant au moins une face, dite face de greffage (12, 30), ayant des propriétés de filtration dans le domaine défini par la microfiltration et l'ultrafiltration,

20 - un greffage d'au moins un polymère réticulé greffé sur la face de greffage, ce greffage étant adapté pour conférer à la face de greffage des propriétés de nanofiltration.

22/ - Membrane selon la revendication 21, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de rétention des espèces minérales ioniques supérieur à 10% pour une perméabilité supérieure à $10^{-6} \text{ } \ell.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}$, et conserve au moins sensiblement ces propriétés dans le temps et à l'usage.

25 23/ - Membrane selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisée en ce que la membrane support (3, 9) est une membrane microporeuse ou mésoporeuse essentiellement constituée d'au moins un polymère choisi dans le groupe formé des polysulfones et de leurs dérivés -notamment la polysulfone (polyméthylsulfone), les polyarylsulfones et la polyéthersulfone-, des polycétones aromatiques, des oxydes de polyphénylène, des polyimides aromatiques, des polyéthercétones, et des copolymères et mélanges de polymères contenant au moins 30 un agent photosensible choisi dans le groupe formé des polysulfones ou de leurs

dérivés, des polycétones aromatiques, des oxydes de polyphénylène, des polyimides aromatiques et des polyéthercétones.

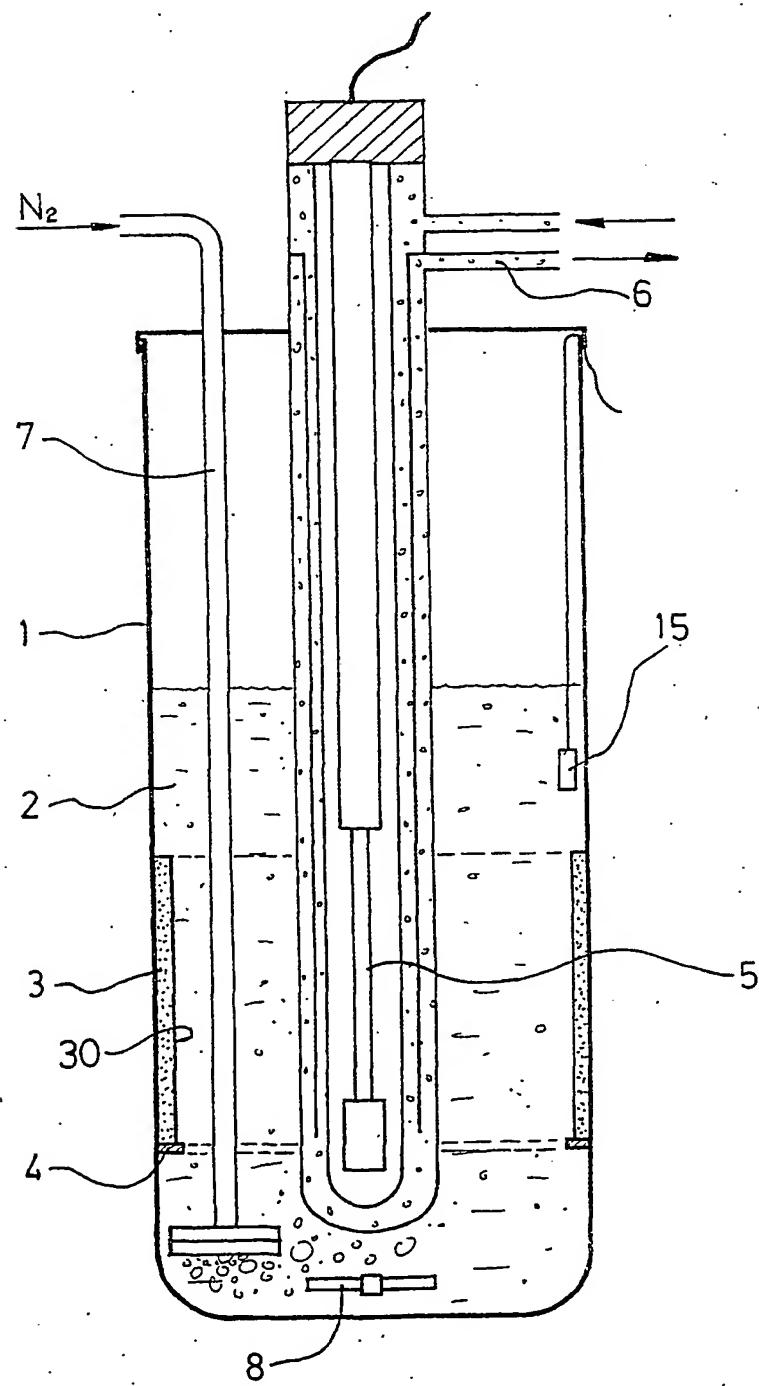
24/ - Membrane selon l'une des revendications 21 à 23, caractérisée en ce que le greffage de polymère(s) réticulé(s) est formé d'au moins un polymère vinylique.

25/ - Membrane selon la revendication 24, caractérisée en ce que le greffage de polymère réticulé est formé d'au moins un polymère polyacrylique.

26/ - Membrane selon l'une des revendications 21 à 25,
10 caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une fibre creuse.

1/3

Fig 1



2/3

Fig 2a

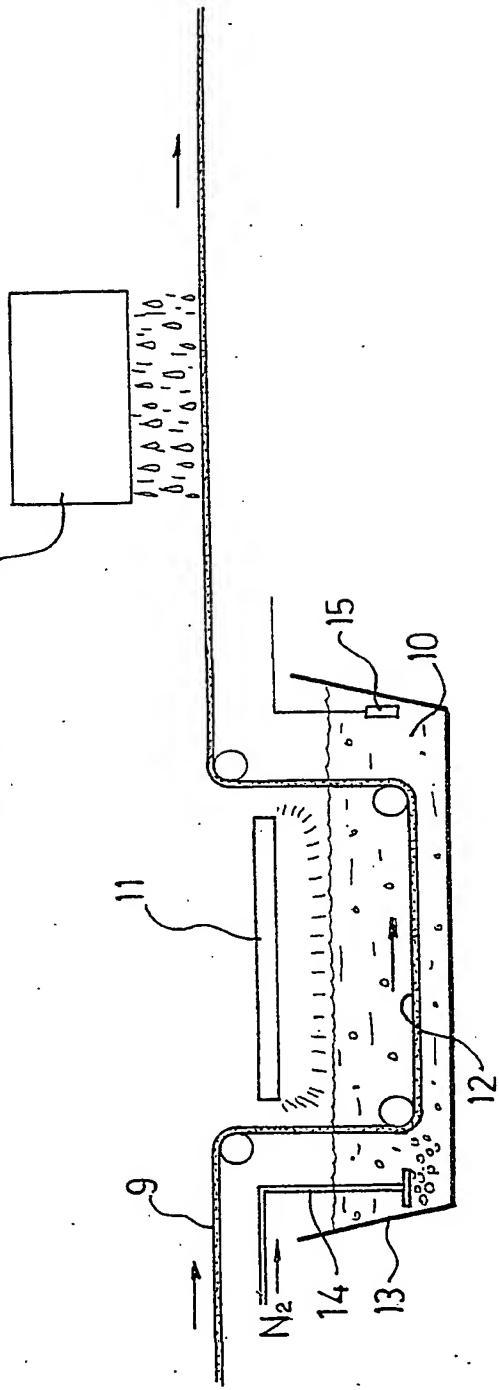
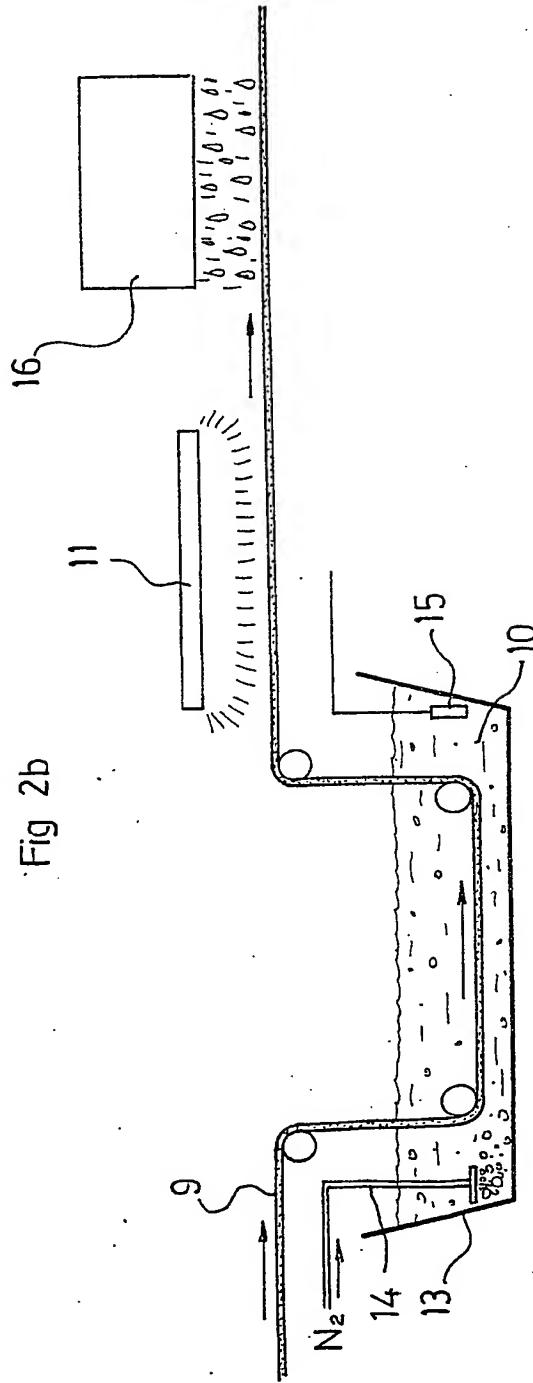
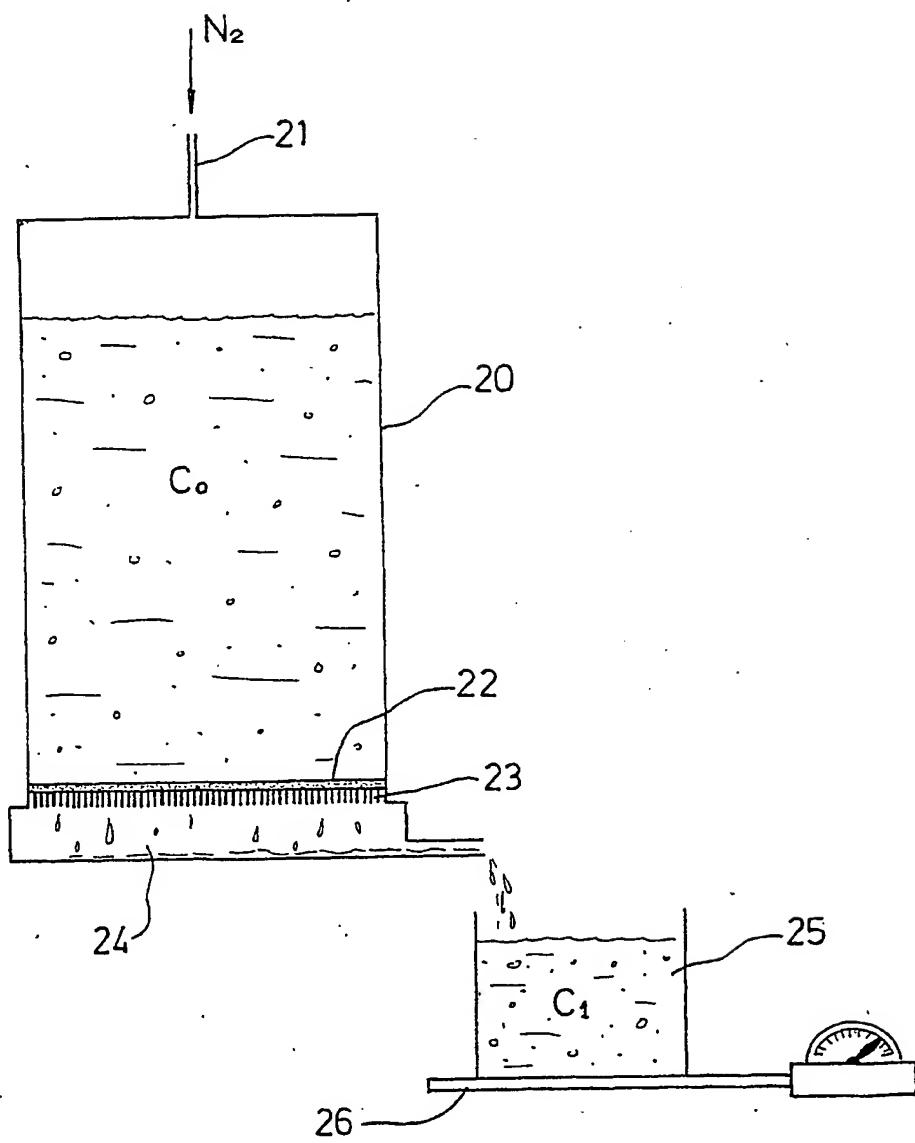


Fig 2b



3/3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D67/00 B01D71/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 87 06395 A (RAYCHEM LIMITED) 22 October 1987 (1987-10-22) page 3, line 3-22 -page 5, line 25-33 page 7, line 1-13; claims 1-4,12 & US 5 256 503 A 26 October 1993 (1993-10-26) cited in the application	1,3-21
A	US 5 425 865 A (R.W.SINGLETON) 20 June 1995 (1995-06-20) cited in the application column 4, line 36-62 -column 5, line 19-39; claims 1-16	1,3-21
A	US 5 468 390 A (J.V.CRIVELLO ET AL) 21 November 1995 (1995-11-21) cited in the application claims	1-21
		-/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

13 August 2001

Date of mailing of the international search report

21/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cordero Alvarez, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/01725

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0142, no. 32, 17 May 1990 (1990-05-17) & JP 02 059029 A (TOSOH CORP) abstract ---	1,21
A	EP 0 823 281 A (MILLIPORE CORPORATION) 11 February 1998 (1998-02-11) claims -----	1,21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/01725

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 8706395	A 22-10-1987	CA 1330547 A DE 3781081 A DE 3781081 D DE 3781081 T EP 0263159 A IL 82123 A JP 2520928 B JP 63503074 T US 5256503 A			05-07-1994 17-09-1992 17-09-1992 22-04-1993 13-04-1988 12-07-1990 31-07-1996 10-11-1988 26-10-1993
US 5425865	A 20-06-1995	CA 2090970 A DE 69115050 D DE 69115050 T EP 0549670 A WO 9205595 A JP 6505756 T			21-03-1992 11-01-1996 01-08-1996 07-07-1993 02-04-1992 30-06-1994
US 5468390	A 21-11-1995	NONE			
JP 02059029	A 28-02-1990	NONE			
EP 823281	A 11-02-1998	US 5885456 A JP 3145965 B JP 10137565 A			23-03-1999 12-03-2001 26-05-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 01/01725

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01D67/00 B01D71/68

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 87 06395 A (RAYCHEM LIMITED) 22 octobre 1987 (1987-10-22) page 3, ligne 3-22 -page 5, ligne 25-33 page 7, ligne 1-13; revendications 1-4,12 & US 5 256 503 A 26 octobre 1993 (1993-10-26) cité dans la demande ---	1, 3-21
A	US 5 425 865 A (R.W.SINGLETON) 20 juin 1995 (1995-06-20) cité dans la demande colonne 4, ligne 36-62 -colonne 5, ligne 19-39; revendications 1-16 ---	1, 3-21
A	US 5 468 390 A (J.V.CRIVELLO ET AL) 21 novembre 1995 (1995-11-21) cité dans la demande revendications ---	1-21
	-/-	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 août 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/08/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cordero Alvarez, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/01725

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0142, no. 32, 17 mai 1990 (1990-05-17) & JP 02 059029 A (TOSOH CORP) abrégé ---	1,21
A	EP 0 823 281 A (MILLIPORE CORPORATION) 11 février 1998 (1998-02-11) revendications ---	1,21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 01/01725

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
WO 8706395	A 22-10-1987	CA 1330547 A DE 3781081 A DE 3781081 D DE 3781081 T EP 0263159 A IL 82123 A JP 2520928 B JP 63503074 T US 5256503 A			05-07-1994 17-09-1992 17-09-1992 22-04-1993 13-04-1988 12-07-1990 31-07-1996 10-11-1988 26-10-1993
US 5425865	A 20-06-1995	CA 2090970 A DE 69115050 D DE 69115050 T EP 0549670 A WO 9205595 A JP 6505756 T			21-03-1992 11-01-1996 01-08-1996 07-07-1993 02-04-1992 30-06-1994
US 5468390	A 21-11-1995	AUCUN			
JP 02059029	A 28-02-1990	AUCUN			
EP 823281	A 11-02-1998	US 5885456 A JP 3145965 B JP 10137565 A			23-03-1999 12-03-2001 26-05-1998

**TRAITE DE L'OPERATION EN MATIERE DE MATERIELS
PCT**

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire UN643-BE9269	POUR SUITE A DONNER	voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après
Demande internationale n° PCT/FR 01/ 01725	Date du dépôt international(jour/mois/année) 05/06/2001	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 14/06/2000
Déposant UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend _____ 3 _____ feuilles.

Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

- le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- suggérée par le déposant.
- parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

1

Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PT/FR 01/01725

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01D67/00 B01D71/68

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 87 06395 A (RAYCHEM LIMITED) 22 octobre 1987 (1987-10-22) page 3, ligne 3-22 -page 5, ligne 25-33 page 7, ligne 1-13; revendications 1-4,12 & US 5 256 503 A 26 octobre 1993 (1993-10-26) cité dans la demande ---	1,3-21
A	US 5 425 865 A (R.W.SINGLETON) 20 juin 1995 (1995-06-20) cité dans la demande colonne 4, ligne 36-62 -colonne 5, ligne 19-39; revendications 1-16 ---	1,3-21
A	US 5 468 390 A (J.V.CRIVELLO ET AL) 21 novembre 1995 (1995-11-21) cité dans la demande revendications ---	1-21
		-/-



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 août 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/08/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cordero Alvarez, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/01725

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0142, no. 32, 17 mai 1990 (1990-05-17) & JP 02 059029 A (TOSOH CORP) abrégé ---	1,21
A	EP 0 823 281 A (MILLIPORE CORPORATION) 11 février 1998 (1998-02-11) revendications -----	1,21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

mande Internationale No

T/FR 01/01725

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
WO 8706395 A	22-10-1987	CA	1330547 A		05-07-1994
		DE	3781081 A		17-09-1992
		DE	3781081 D		17-09-1992
		DE	3781081 T		22-04-1993
		EP	0263159 A		13-04-1988
		IL	82123 A		12-07-1990
		JP	2520928 B		31-07-1996
		JP	63503074 T		10-11-1988
		US	5256503 A		26-10-1993
US 5425865 A	20-06-1995	CA	2090970 A		21-03-1992
		DE	69115050 D		11-01-1996
		DE	69115050 T		01-08-1996
		EP	0549670 A		07-07-1993
		WO	9205595 A		02-04-1992
		JP	6505756 T		30-06-1994
US 5468390 A	21-11-1995	AUCUN			
JP 02059029 A	28-02-1990	AUCUN			
EP 823281 A	11-02-1998	US	5885456 A		23-03-1999
		JP	3145965 B		12-03-2001
		JP	10137565 A		26-05-1998